

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-2263

⑮ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)1月8日

H 01 M 2/16

Z-6728-5H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 鉛蓄電池

⑯ 特 願 昭59-121524

⑰ 出 願 昭59(1984)6月13日

⑱ 発 明 者	芦 田 勝 二	高槻市城西町6番6号	湯浅電池株式会社内
⑱ 発 明 者	山 崎 健 一 郎	高槻市城西町6番6号	湯浅電池株式会社内
⑱ 発 明 者	高 間 徹 郎	高槻市城西町6番6号	湯浅電池株式会社内
⑱ 発 明 者	佐々木 正 明	高槻市城西町6番6号	湯浅電池株式会社内
⑰ 出 願 人	湯浅電池株式会社	高槻市城西町6番6号	

明 細 書

1. 発明の名称 鉛 蓄 電 池

2. 特許請求の範囲

- (1) アクリル、フタジエン、スチレン及び α ・メチルスチレンを主成分とする共重合体と該共重合体の溶剤、及び該共重合体を溶解せずに溶剤とよく混和する非溶剤、更に無機粉末を加えてなる混液を耐酸性基材に塗布して、揮発分を除去してなる薄膜微孔セパレータを備えたことを特徴とする鉛蓄電池。
- (2) 共重合体の α ・メチルスチレンが10~60重量含有する特許請求の範囲第1項記載の鉛蓄電池。
- (3) 耐酸性基材に合成樹脂不織布、合成バルブ、ガラスマットを使用した特許請求の範囲第1項記載の鉛蓄電池。
- (4) 薄膜微孔セパレータがエンボス加工された特許請求の範囲第1項記載の鉛蓄電池。
- (5) 薄膜微孔セパレータが正・負極板間にジグザグに配置せしめた特許請求の範囲第1項記

載の鉛蓄電池。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は自動車用、電気車用に用いられる鉛蓄電池に関するものである。

従来技術とその問題点

近年、自動車用鉛蓄電池はエキスパンドグリットを使用した極板を用いているので、極板の内部抵抗の増大を伴い、セパレータの電気抵抗が一段と小さいことが要求される様になつてきた。又充放電中におけるグリッドの伸び変形による押圧力に耐えないセパレータでは短絡が発生した。セパレータに含有する不純物の溶出により自己放電が大となる欠点があつた。充放電の繰返しによつて生成するスポンジ鉛による側部短絡を防止するため、ヒートシール容易で折曲げ、袋加工が容易なセパレータが要求される様になつてきた。さらに自動車のコンパクト化に伴いエンジンルームの狭小化により、夏季における使用条件

が従来にも増して高温状態となり、この条件に耐えるセパレータが要求される様になつてきた。

一方、フォークリフト等に使用される電気車用電池においては、自動車電池より放電深度が深く交互充電が繰返される事や、使用期間が長い従来より耐酸、耐酸化性に優れたセパレータが要求されている。これらセパレータは、自動車用電池のセパレータよりも厚型でかつ長期の使用に耐える強靱性を有すると共に、極板包装やジグザグ構造の容易な折曲げしやすいセパレータが望まれる様になつてきた。又、使用条件が多様化し、高率放電の後急速充電を行う等、電池に対して、従来にない高温状態での使用が多くなり、これに充分耐えるセパレータが要求されている。これらの要求に対して、従来から知られている薄膜微孔セパレータとしては、特公昭39-15078号、特公昭39-28393号、特公昭39-30352号又特開昭55-53063号に

示されたものがある。

しかしこれらのセパレータは、自動車用電池のセパレータとしては充分であるが、電気車用電池セパレータとして耐酸性、耐酸化性が不足している。又可塑剤の溶出や塩素の溶出により、電池性能へ害を及ぼしたり、或種の合成樹脂電槽のストレスラックを促進することもある。

一方ポリエチレン微孔セパレータでは、オイルを加えて耐酸化性を向上することが行われているが、この種セパレータをエンボス加工したものは骨材を有しないこと及びオイルの添加により、膜が弱くなるという欠点があつた。

ポリエチレン微孔セパレータを除いたこれら薄膜微孔セパレータの製法は、合成樹脂、溶剤、非溶剤からなる溶液を多孔体に付着して、乾燥し微孔体を得る方法である。しかしこの方法はいかなる合成樹脂にも適用できるものでなく、各々の樹脂に適した方法が採用

されている。

例えば酢酸ビニル樹脂をテトラヒドロフランに溶解し、非溶媒であるエチルアルコールを添加して、均一に混合した合成樹脂溶液を不織布に付着乾燥しても微孔は得られない。

又エチレン酢酸ビニル共重合体樹脂をテトラヒドロフランに溶解し、イソプロピルアルコールを添加混合した均一な合成樹脂溶液を、不織布に付着乾燥しても微孔は得られない。

これらは、使用する合成樹脂の分子間凝集力、非溶剤液と樹脂との親和性により異なるものである。

同様に、アクリル・ブタジエン・スチレン共重合体樹脂をテトラヒドロフランに溶解し、イソプロピルアルコールを添加混合した均一な合成樹脂溶液を、不織布に付着乾燥しても数μ以下の小さな孔が均一に形成されないため最近の電池に要求されるセパレータとしての特性を満足しない。

更にアクリル・ブタジエン・スチレンの共

重合体をテトラヒドロフランに溶解し、イソプロピルアルコールを添加後、シリカ微粉末を混合した合成樹脂溶液を不織布に付着乾燥したものは、本発明品より孔径が大となり、又電気抵抗も高く、耐酸化性も低いため最近の電池に要求されるセパレータとしての特性を充分満足するものではない。その上加熱変形温度が80℃と低い為、電気車用や自動車用電池において70～80℃の使用温度下では微孔が潰される。微孔が潰されることによりセパレータの電気抵抗の増加、エンボス加工品においては加熱変形温度が低いことによる軟化が生じ弾力性の極端な低下、又高温下での耐酸、耐酸化性の劣化が激しかった。

発明の目的

本発明は、上述した近年の鉛蓄電池に要求されるセパレータとしての性質を具備した、高温下の使用に耐えうる長寿命で、高性能な鉛蓄電池を提供するものである。

発明の構成

すなわち、本発明は上記の目的を達成するため、耐熱及び柔軟性に優れたアクリル・ブタジエン・スチレン及び α ・メチルスチレンを主成分とする共重合体を用いて得たセバレータを使用した鉛蓄電池である。

アクリル・ブタジエン・スチレン及び α ・メチルスチレンを主成分とする共重合体とは、共重合体成分のうちの α ・メチルスチレンの割合が10%以上のもので望ましくは30~60%含有するものである。

通常のアクリル・ブタジエン・スチレンの共重合体樹脂とは異り、スチレンの一部が α ・メチルスチレンに置換された共重合体で α ・メチルスチレンが入ることによつて、著しく耐熱性が向上し高温下での安定性が増す。

又ブタジエンの粒子径及含有量は、セバレータの柔軟性を損わない程度にする必要があり、粒子径としては最大1000 μ 以下、含有量としては最大30%以下が望ましい。

更にアクリルに替るものとして、メチルメ

タアクリレート系の樹脂とすることもできる。

実施例

以下本発明の詳細につき、実施例により説明する。

本発明を図によつて説明すると、第1図は本発明の一実施例を示す鉛蓄電池の縦断面図である。1はガラスマツト、2は薄膜微孔セバレータ、3は負極板、4は正極板、5は電槽、6は電槽蓋、7は正極ポールである。第2図は本発明の他の実施例を示す鉛蓄電池板群斜視図である。8はエンボス加工した薄膜微孔セバレータである。第3図は本発明電池に使用しているセバレータのエンボス加工後の形状を示した一実施例の斜視図、第4図はその断面図を示す。9は溝部で一部が加熱処理されて微孔が潰れている部分であり、電池使用中に発生するガスがこの部分を伝わつて上部に抜ける。10は凹部で、この部分がエンボス加工される時に、最も強く加熱されフィルム状になる部分である。11はセバレータの

ウェブで微孔があり、この部分が極板に当接して極板の膨れを抑え、かつ活物質の脱落を防止する。第5図は本発明電池に使用セバレータの弾力性を比較した図を示す。

(実施例1)

アクリル・ブタジエン・スチレン及び α ・メチルスチレンを主成分とする共重合体樹脂14部、テトラヒドロフラン溶剤64部、イソプロピルアルコール20部、シリカ微粉末3部よりなる混合液をポリエステル不織布0.17mmに塗布した後、揮発分を除去して得たものである。これは平均孔径0.6 μ の親水性のある微孔セバレータとすることができる。

本発明による薄膜微孔セバレータと、他の合成樹脂による薄膜微孔セバレータの特性比較を第1表に示した。

第1表 セバレータの特性比較

品名	合成樹脂	微孔形成剤	厚さ(mm)	平均孔径(μ)	電気抵抗($\Omega \cdot \text{cm}$) $\times 10^{-4}$	透気度($\text{cc}/100\text{cm}^2/\text{hr}$)	耐酸化性(%) なし	耐熱温度MAX(°C)
イ	耐熱ABS	シリカ	0.17	0.6	5	100	100~150	105
ロ	EVO	シリカ	0.17	0.6	8	30	10~30	60
ハ	ポリスチレン	シリカ	0.17	2.3	25	10	10	60
ニ	アクリル	シリカ	0.17	0.1	100	>1000	—	70
ホ	ABS	シリカ	0.17	1.3	10	25	30~100	80

(注) NO(イ)~(ホ)は本発明と同じ方法、合成樹脂、溶剤、及非溶剤との割合合わせによる方法で得たもの。

第1表に示した如く、本発明電池に使用しているセバレータNOイは他のセバレータに比べて電気抵抗が低く、耐熱性、耐酸化性に優れたセバレータであることが分る。

又耐熱性MAX温度が他のものに比べて最も高く、近年の電池に要求される高温使用でも十分に耐え得る性質を持つていることが分る。

第5図に従来のABS膜セバレータと本発明

に用いる耐熱ABS膜セパレータの高温下における電気抵抗の変化を示した。

第5図の結果より従来の示したABS膜セパレータでは、75℃近辺から急激に電気抵抗が増加している。これは近年の電池に要求される耐熱温度範囲70～80℃に対して、非常に不安定な領域となるため実用に耐えない。これに対して、本発明に用いるセパレータは100℃まで安定であり、充分に電池の要求に耐えうる性質を備えている。

このセパレータを用いて、第3、4図に示した如くのエンボス加工を施し、その弾力性について比較したのが第6図である。これはエンボス加工されたセパレータを24H・20kg/cm²荷重下で静置し、荷重前後の厚さ変化を調査した結果である。

本発明電池に使用したセパレータは、第1表に示す従来品NO.10の電池使用セパレータより厚さ変化が少なく弾力性に優れていることが分る。

ため、ポリマーが熱可塑性で非常に柔軟性に富むことが特徴であり、この性質によりエンボス加工などの加工性に優れ、極板をジグザグに包み込んだり、極板を包装する際の折り曲げ等も容易である。

又、電池電解液中に有害な不純物を溶出することがない。

さらに微孔中にシリカ微粉が混入されることにより、微孔の径路が複雑になり、鉛活物質の浸透を防止する即ち耐酸化性が大巾に向上する。

α・メチルスチレンの含量が10%以下であると耐熱性が充分に向上しない。又60%を超えるとポリマーとしての収率が低下し、不安定な特性を示すポリマーとなるので、高温下での安定な特性を要求する近年の電池には適さない。

(実施例2)

アクリル・ブタジエン・スチレン及びα・メチルスチレンを主成分とする共重合体樹脂

この性質は電池性能に大きな影響を及ぼし、充放電繰返し中に生じる極板の膨張、収縮に対して極板の異常な膨れを抑え、活物質の脱落を少なくするものである。

第2表に自動車用電池における性能比較を示した。

第2表

	使用セパレータの 合成樹脂種類	初期容量		JIS 寿命 (h)	SAE寿命 (h)
		-15℃ 150A	5℃ 電圧(V)		
本発明 電池	耐熱ABS	3'55"	9.95	395	16800
従来 電池(1)	PVC (オイル入)	3'35"	9.80	355	14900
従来 電池(2)	ポリスチレン	2'38"	9.20	180	5200

本発明電池は電気抵抗の小さいセパレータを用いている為、放電電圧が従来電池より0.15V高く、寿命性能も従来品より長寿命である。

これは使用しているセパレータが耐酸、耐酸化性に優れていること、又弾力性に優れているため極板の活物質脱落が少ないことによるものである。セパレータの合成樹脂がアクリル・ブタジエン・スチレンを主成分とする

16部、テトラヒドロフラン62部、イソプロピルアルコール22部、シリカ微粉3部よりなる混合液をポリエステル不織布0.25mmに塗布し、後揮発分を除去したものは、平均孔径0.7μmの微孔セパレータとすることができた。第3表に従来品に用いられるゴム微孔セパレータとの比較特性を示した。

第3表

品名	樹脂種類	無機物粉末	厚さ (mm)	平均 孔径 (μ)	電気抵抗 $\times 10^{-4}$ (Ω・cm/枚)	透気度 (sec/100cc /枚)	耐酸化性 (hrs/枚)
ヘ	耐熱ABS	シリカ	web 0.30 Total 0.80	0.7	20	350	300 ~ 500
ト	ゴム	シリカ ゲル	0.80	0.7	40	350	300 ~ 500

上記結果より、電気抵抗が低くかつ熱可塑性の合成樹脂でできているため、エンボス加工等の加工性が良好で折曲げ、ヒートシールなどが容易で、第2図の如くジグザグに折曲げ配置することが容易となつた。

第4表に電気車用電池における性能比較を

示した。

第 4 表

	使用セバレータ	初期容量				SBA寿命 (~)
		10HR	5HR	3HR	1HR	
本発明電池	耐熱ABS 微孔セバレータ	15°25'	5°43'	3°48'	1°23'	2000~ 以上
従来電池	ゴム微孔 セバレータ	12°53'	5°29'	3°33'	1°18'	2000~ 以上

上記の各率容量試験の結果より、ゴム微孔セバレータよりも容量が大となり、SBA寿命特性は従来電池と差がないものが得られた。これはエンボス形状のセバレータとすることにより、従来品に増してガス抜け性が良くなったこと、セバレータの電気抵抗が低くなったこと等が寄与したものと考えられる。

本発明電池に使用したセバレータは、電気車用の厳しい使用条件下でも従来から使用されているゴム微孔セバレータと同等以上の耐久性を有す。

又ジグザグ状にセバレータを配置せしめることにより、極板側部短絡を防止することが

合性や、基材への塗布加工性、得られた微孔セバレータの特性が電池として適用可能なものであること等、これら条件を満足する範囲として次の組合が最適である。

溶剤100部に対し、アクリル・ブタジエン・スチレンを主成分とする共重合体を10部〜35部とする。非溶剤を該溶剤と該共重合体の和に対し10〜35部とし、無機微粉末を該三成分100部に対し、1〜10部が最も優れたセバレータ特性を示す。

アクリル・ブタジエン・スチレン及びα・メチルスチレンを主成分とする共重合体であれば、他の耐熱性向上剤、安定剤等が付与されたものであつても本発明に適用できることは言うまでもない。

無機微粉末としては、乾式法シリカ、湿式法シリカ等、耐酸性材料であれば何でも良い。

混合液を塗布する基材は、実施例以外に耐酸性があり多孔性で、適度な強度を有するものであれば良く、合成バルブなどからなるシ

できる。

(実施例3)

実施例1に示した混合液をガラスマット厚味0.7mmの片面に塗布した後、揮発物を除去した。これによつて、片面ガラスマット付の微孔平セバレータを得た。これを用いた鉛蓄電池は実施例1と同等以上の性能を有した。

(実施例4)

実施例1に示した微孔セバレータをガラスマット0.5mmと貼合せたものを使用した電池は、実施例1と同様に高性能電池となつた。

本発明電池に使用するセバレータは、アクリル・ブタジエン・スチレンに耐熱性を付与するためにα・メチルスチレンを入れて共重合した。その結果通常のこの種の合成樹脂の加熱変形温度が、85〜90℃であるのに対して、10〜15℃耐熱性が向上した。電池使用状態が最高で70〜80℃に到達することを考慮すると、より安定したセバレータとなる。又混合液の組成としては、液の均一混

ートなども適用できる。

薄膜微孔セバレータのエンボス加工形状は、第3図、第4図に示した以外に加熱ロール又はゴムロール間を通してできる形状のものであれば、微孔セバレータに亀裂を生じない限り適用できる。

又電池として組立時に本発明セバレータは、ヒートシールが可能であるため極板を包込み両サイドをシールして袋状とすることも可能である。

混合液の組成としては、シリカ微粉の分散性を良くするため界面活性剤を添加したりすることも可能である。

発明の効果

本発明は、電気抵抗の低い、耐酸、耐酸化性に優れたセバレータを用いて、高温下の使用に耐えうる高性能で長寿命の鉛蓄電池を提供するものであり、その工業的価値は極めて大である。

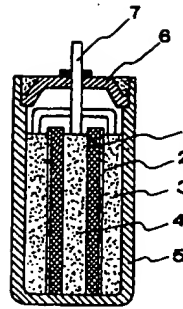
4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の一実施例を示す鉛蓄電池の縦断面図である。第2図は本発明の他の実施例を示す鉛蓄電池極群斜視図、第3図は本発明電池に使用しているセパレータのエンボス加工後の形状を示した一実施例の斜視図、第4図はその断面図である。第5図は本発明に用いたセパレータの弾力性を比較した図である。第6図はエンボス加工されたセパレータの荷重による厚さの変化を比較した図である。

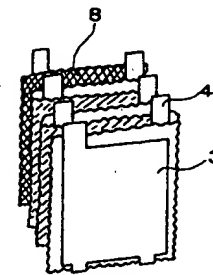
- | | |
|----------|-------------|
| 1…ガラスマツト | 2…薄膜微孔セパレータ |
| 3…負極板 | 4…正極板 |
| 5…電槽 | 7…正極ポール |
| 9…溝部 | 10…凹部 |

出願人 湯浅電池株式会社

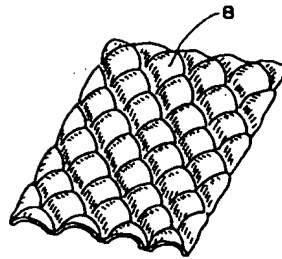
第1図



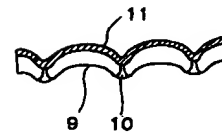
第2図



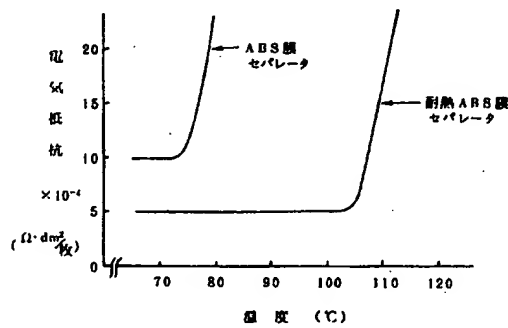
第3図



第4図



第5図



第6図

